

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 19820090153658

UDC\_\_\_\_\_

廈門大學

博 士 学 位 论 文

# 锂离子电池电极材料的第一性原理研究与结构设计

First-principles studies and structural design of electrode materials for lithium-ion batteries

胡春华

指导教师姓名: 朱梓忠 教授

专业名称: 理论物理

论文提交日期: 2012 年 05 月

论文答辩时间: 2012 年 06 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2012 年 06 月

# **First-Principles Studies and Structural Design of Electrode Materials for Lithium-ion Batteries**



A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Degree of  
**Doctor of Science**

By

**Chun-Hua Hu**

Supervisor: **Prof. Zi-Zhong Zhu**

Department of Physics, Xiamen University, 361005

P.R. China

June, 2012

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

# 目录

中文摘要 .....	I
英文摘要 .....	III
第一章 绪论 .....	1
1.1 锂离子电池发展简述 .....	2
1.2 锂离子电池原理与特性 .....	4
1.2.1 锂离子电池工作原理 .....	4
1.2.2 锂离子电池的特性 .....	5
1.3 锂离子电池电极材料 .....	7
1.3.1 正极材料 .....	7
1.3.1.1 层状结构的 $\text{LiMO}_2$ ( $M=\text{Ni}, \text{Co}$ 和 $\text{Mn}$ ) .....	8
1.3.1.2 尖晶石型结构 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	13
1.3.1.3 聚阴离子型化合物 .....	15
1.3.1.4 氟化碳正极材料 .....	23
1.3.2 负极材料 .....	26
1.3.2.1 碳基材料 .....	26
1.3.2.2 硅基材料 .....	28
1.3.2.3 锂过渡金属氮化物 .....	28
1.4 本文结构框架 .....	31
1.5 参考文献 .....	33
第二章 理论基础与计算方法 .....	48
2.1 密度泛函理论 .....	48
2.1.1 Hohenberg-Kohn 定理 .....	49
2.1.2 Kohn-Sham 方程 .....	51
2.1.3 交换关联泛函 .....	52
2.2 第一性原理方法 .....	53
2.2.1 平面波基矢 .....	53
2.2.2 赝势与超软赝势 .....	54

2.2.3 投影缀加波方法.....	58
2.2.4 力与 Hellmann-Feynman 定理.....	60
2.3 VASP 简介.....	61
2.4 参考文献 .....	62
<b>第三章 正极材料氟化石墨烯的第一性原理研究 .....</b>	<b>66</b>
3.1 引言 .....	66
3.2 铁修饰氟化单层石墨烯(Fe/FG)正极材料.....	67
3.2.1 计算方法与参数设置.....	67
3.2.2 FG 与 Fe/FG 的结构与电子性质 .....	68
3.2.3 Fe/FG 的锂离子嵌入性质 .....	74
3.2.4 FG 和 Fe/FG 的平均锂嵌入电压的计算.....	83
3.3 氟化双层石墨烯正极材料 .....	86
3.3.1 计算方法与参数设置.....	87
3.3.2 结果与讨论.....	87
3.4 双轴应力对氟化双层石墨烯电子结构的影响 .....	98
3.4.1 计算方法与参数设置.....	98
3.4.2 结果与讨论.....	99
3.5 本章小结 .....	104
3.6 参考文献 .....	107
<b>第四章 负极材料 LiMN (M = Ni,Co,Cu) 的结构与电子性质 .....</b>	<b>116</b>
4.1 引言 .....	116
4.2 负极材料 LiNiN 的结构稳定性与电子结构.....	117
4.2.1 计算方法与参数设置.....	117
4.2.1 LiNiN 的结构稳定性 .....	118
4.2.2 LiNiN 的电子结构性质 .....	124
4.3 负极材料 LiMN (M=Ni, Co, Cu) 的电子结构性质 .....	126
4.3.1 计算方法与参数设置.....	126
4.3.2 LiMN (M = Ni, Co, Cu)的电子结构.....	127
4.5 本章小结 .....	133

4.6 参考文献 .....	134
第五章 储能材料的结构设计 .....	136
5.1 引言 .....	136
5.2 结构设计与计算方法 .....	138
5.3 结果与讨论 .....	139
5.3.1 结构模型与结构稳定性.....	140
5.3.2 电子结构性质.....	142
5.4 本章小结 .....	146
5.5 参考文献 .....	147
第六章 总 结 .....	151
附录 本人博士期间发表论文及获奖情况 .....	154
致谢 .....	156

# Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Brief introduction of development of lithium ion battery .....</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Characteristics of lithium ion battery .....</b>	<b>4</b>
1.2.1 Working principle of lithium ion battery .....	4
1.2.2 Characteristics of lithium ion battery.....	5
<b>1.3 Electrode materials for lithium ion battery .....</b>	<b>7</b>
1.3.1 Cathode materials.....	7
1.3.1.1 Layered structure $\text{LiMO}_2$ (M=Ni, Co, Mn) .....	8
1.3.1.2 Spinel structure $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	13
1.3.1.3 Polyanionic compounds.....	15
1.3.1.4 Carbon fluoride cathode.....	23
1.3.2 Anode materials .....	26
1.3.2.1 Carbon-based materials.....	26
1.3.2.2 Silicon-based materials .....	28
1.3.2.3 Lithium transition metal nitrides.....	28
<b>1.4 Thesis structure .....</b>	<b>31</b>
<b>1.5 References .....</b>	<b>33</b>
<b>Chapter 2 Theoretical basis and calculation method.....</b>	<b>48</b>
<b>2.1 Density functional theory .....</b>	<b>48</b>
2.1.1 Hohenberg-Kohn theorem .....	49
2.1.2 Kohn-Sham equation .....	51
2.1.3 Exchange-correlation functionals .....	52
<b>2.2 First-principles method .....</b>	<b>53</b>
2.2.1 Plane-wave basis set .....	53
2.2.2 Pseudopotential and ultra-soft pseudopotential .....	54



2.2.3 Projector augmented-wave method.....	58
2.2.4 Force and Hellmann-Feynman theorem.....	60
<b>2.3 Brief introduction of VASP software .....</b>	<b>61</b>
<b>2.4 References .....</b>	<b>62</b>
<b>Chapter 3 First-principles study of graphene-fluoride cathode materials .....</b>	<b>66</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>3.2 Iron-modified fluorographene (Fe/FG) cathode .....</b>	<b>67</b>
3.2.1 Calculation methods.....	67
3.2.2 Structural and electronic properties of FG and Fe/FG.....	68
3.2.3 Li <sup>+</sup> intercalation behaviors in Fe/FG.....	74
3.2.4 Calculations of average Li intercalation voltage for FG and Fe/FG.....	83
<b>3.3 Fluorinated bilayer graphene cathode material.....</b>	<b>86</b>
3.3.1 Calculation methods.....	87
3.3.2 Results and discussions.....	87
<b>3.4 Effects of biaxial strain on the electronic structures of fluorinated bilayer graphene .....</b>	<b>98</b>
3.4.1 Calculation methods.....	98
3.4.2 Results and discussions.....	99
<b>3.5 Conclusions.....</b>	<b>104</b>
<b>3.6 References.....</b>	<b>107</b>
<b>Chapter 4 Structural and electronic properties of LiMN (M = Ni,Co,Cu).....</b>	<b>116</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>116</b>
<b>4.2 Structural stability and electronic properties of LiNiN .....</b>	<b>117</b>
4.2.1 Calculation methods.....	117
4.2.1 Structural stability of LiNiN .....	118
4.2.2 Electronic properties of LiNiN .....	124
<b>4.3 Electronic properties of LiMN (M=Ni, Co, Cu) anode.....</b>	<b>126</b>
4.3.1 Calculation methods.....	126
4.3.2 Electronic properties of LiMN (M = Ni, Co, Cu).....	127
<b>4.5 Conclusions.....</b>	<b>133</b>

4.6 References .....	134
Chapter 5 Structural design of energy storage material .....	136
5.1 Introduction .....	136
5.2 Structural design and calculation methods .....	138
5.3 Results and discussions .....	139
5.3.1 Structural model and stability .....	140
5.3.2 Electronic structural properties .....	142
5.4 Conclusions .....	146
5.5 References .....	147
Chapter 6 Summary .....	151
Appendix: list of publications .....	154
Acknowledgements .....	156

## 摘 要

锂离子电池从其商业化到现在仅仅经历了短短的二十多年时间，其应用领域已经从最初的移动通讯设备迅速扩展到各种便携式电子产品，范围涉及人们日常生活娱乐、军事、航空航天、医疗等各个方面，并正在向大中型储能设备和混合动力或纯电动汽车 (HEV, BEV) 等方面发展。正是这些方面的发展，对锂离子电池的能量密度、循环性能和安全性等提出了更高的要求。因此，为了满足当今世界对能源转化和存储的日益增长的需求，寻找新型的电极材料和优化现有材料体系成为当前的研究热点。本论文的研究内容包括三个部分。采用密度泛函理论的第一性原理方法，我们分别对氟化石墨烯正极材料与锂过渡金属氮化物  $\text{LiMN}$  ( $M = \text{Ni, Co, Cu}$ ) 负极材料的结构性质、电子性质与电化学性能进行了计算，以及对新型能量储存材料 STFs 进行了结构设计。

第一部分的内容主要针对氟化石墨烯正极材料。首先，我们对氟化单层石墨烯 (FG) 正极材料的结构性质、电子结构以及电化学性能进行了第一性原理计算。结果表明，纯 FG 材料是一种宽禁带半导体材料，电导性很差，它与其他氟化碳材料类似只适用于锂一次电池。但是，对于铁元素修饰之后的氟化单层石墨烯材料 (Fe/FG)，研究发现 Fe/FG 材料为半金属，而且锂在其中的脱/嵌可逆性得到了大幅提高，从而使其可应用于锂离子二次电池当中。其次，针对氟化双层石墨烯 ( $\text{C}_2\text{F}_x$ ) 正极材料，我们系统地研究了其完全氟化与半氟化的情况。结果表明，完全氟化双层石墨烯材料 ( $\text{C}_2\text{F}_2$ ) 为宽禁带半导体材料。半氟化双层石墨烯材料 ( $\text{C}_2\text{F}_1$ ) 的两种稳定结构中， $\text{C}_2\text{F}_1\text{-I}$  为宽禁带半导体而  $\text{C}_2\text{F}_1\text{-II}$  却为金属材料。另外我们发现， $\text{C}_2\text{F}_2$  与  $\text{C}_2\text{F}_1$  材料中未氟化碳原子与缺陷的存在皆有利于其电导性的提高。最后，我们还研究了氟化双层石墨烯电极材料在双轴应力的作用下其电子结构的变化规律。结果指出，材料的带隙大小与带隙类型皆与双轴应力密切相关。

第二部分内容中，我们系统地计算了负极材料  $\text{LiNiN}$  的结构稳定性以及  $\text{LiMN}$  ( $M = \text{Ni, Co, Cu}$ ) 的电子结构性质。首先，对于实验上合成的具有六角对称结构的  $\text{LiNiN}$  材料，我们计算得到的结构参数与电子结构性质与实验结果很好地吻合。但是基于总能的计算结果却表明， $\text{LiNiN}$  材料在简单四方对称下可以比六

角对称下更加稳定。我们通过计算 LiNiN 在这两种结构下的转变势垒的高度以及相变压强，解释了实验上只合成出六角结构LiNiN的原因。另一方面，对于 LiMN (M=Ni, Co, Cu) 负极材料电子结构计算的结果表明，[LiN] 原子层与 M-N 原子链上的原子成键强弱的不同导致了它们的材料在电子结构上的差异。结果还表明，LiCoN 及 LiCuN 跟 LiNiN 一样皆为金属，但前两者可能具有比 LiNiN 更好的电导性。

第三部分内容中，我们根据一些重要的储能材料的结构特征，设计了由石墨烯和扶手椅型单壁碳纳米管构成的一种所谓的“片-管框架结构材料”(STFs)。我们从结合能与原子成键特征的计算角度证明了 STFs 材料的结构稳定性，另外，STFs 材料表现出很好的金属电导性。STFs 材料不仅在结构上具有非常大的活性表面积而且还具有大小可调的高密度的多孔特征，使 STFs 材料在储能领域具有重要的潜在应用。

**关键词：**锂离子电池；电极材料；结构设计；氟化石墨烯；锂过渡金属氮化物；第一性原理方法

## Abstract

Lithium-ion batteries, from its first commercialization until now, has experienced only about twenty years. However, its application has been rapidly expanded from the initial mobile communication equipments to a variety of portable electronic products that related to people's daily life and entertainment, military, aerospace and medical care, and to the developments of large and medium-sized energy storage devices and hybrid or battery electric vehicles (HEV or BEV), and so on. The development in these areas spurred an ever-higher requirement on the energy density, reversibility and safety of lithium-ion batteries. In order to meet the growing needs of energy conversion and reservation, searching for new innovative electrode materials and improvement of the existed ones become the on-going research hotspot recently. The present dissertation consists of three parts. Based on the density functional theory (DFT) first-principles methods, the structural, electronic and electrochemical properties of the graphene-fluoride cathode materials and the lithium transition metal nitrides  $\text{LiMN}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) anode materials as well as the structural design of novel energy storage materials (STFs) have been investigated.

In part I, our studies are mainly focused on the graphene-fluoride cathode materials. Firstly, first-principles calculations are performed to investigate the structural stability, electronic and electrochemical properties of fluorographene (denoted as FG) cathode. It is shown that the pristine FG is semiconducting with a wide direct band gap, leading to its weak electronic conductivity. This is the same as other carbon fluorides, it is only suitable for the applications in the lithium primary batteries. However, after the treatment of iron-modification on FG, the iron-modified FG (denoted as Fe/FG) is shown to be half-metallic and its rechargeability is also greatly meliorated, promising Fe/FG a potential application in lithium-ion batteries. Secondly, for the fluorinated bilayer graphene (denoted as  $\text{C}_2\text{F}_x$ ) cathode materials, the cases of full and half fluorination have been systematically investigated. It is indicated that the fully fluorinated bilayer graphene (denoted as  $\text{C}_2\text{F}_2$ ) is a wide band

gap semiconductor. For the two stable half-fluorinated bilayer graphenes ( $C_2F_{1-1}$  and  $C_2F_{1-3}$ ), the  $C_2F_{1-1}$  is a wide band gap semiconductor while the  $C_2F_{1-3}$  is a metal. Furthermore, it is found that both the non-fluorinated C atoms and defects in the systems are propitious to improve the electronic conductivities of both the  $C_2F_2$  and  $C_2F_1$ . In addition, dependence of the electronic properties of fluorinated bilayer graphene on biaxial strains is also investigated. It is suggested that both the magnitude and type of their band gaps are closely related to the biaxial strains.

In part II, the structural stability of LiNiN anode material and electronic structural properties of the LiMN ( $M=Ni, Co, Cu$ ) materials are systematically calculated. Firstly, for the experimentally synthesized hexagonal LiNiN, the calculated lattice constants and electronic structures are in good agreement with the experimental ones. However, the total energy calculations suggest that LiNiN in the tetragonal structure is more stable than the hexagonal one. Therefore, the phase transition energy barriers and pressures between these two structures have been further investigated to interpret such an experimental phenomenon. On the other hand, for the LiMN ( $M=Ni, Co, Cu$ ) anode materials, the differences of bond characters in [LiN] planes and those in M-N chains are found to be responsible for their different electronic properties. It is suggested that both LiCoN and LiCuN are metallic which are the same as LiNiN, but they exhibit better electronic conductivity.

In part III, based on the structural features of some important energy storage materials, we have designed a new kind of material named as “sheet-tube framework” (STF) which is built up by graphene and armchaired carbon nanotubes. The structural stabilities of these STFs have been verified from the perspectives of cohesive energy and bonding character calculations. On the other hand, the STFs are metallic and in porous networks (the size of pore is tunable) with high activated surface areas, promising their potential applications in the field of energy storage.

**Keywords:** Lithium ion batteries; Electrode materials; Structural design; Graphene fluorides; Lithium transition metal nitrides; First-principles method.

## 第一章 绪论

能源是人类生存与发展的重要物质基础，是人类从事各种经济活动的原动力，也是人类社会经济发展水平的重要标志。当今建立在化石燃料基础上的能源经济正由于日益增长的石油需求和接近枯竭的矿物燃料储量而面临着严重的危机。同时，化石燃料所带来的环境污染也在日益加重。所以，新能源特别是绿色能源的开发和能源技术的创新直接关系到人类社会未来的发展。化学能源作为一种清洁的可再生能源，在新能源技术的各个层次中占有重要地位。

电池是一种通过电化学反应直接将化学能源转化成电能的装置（又称化学电源）。锂离子电池作为一个有效的可持续能量存储装置，具有开路电压高、循环寿命长、能量密度高、自放电低、无记忆效应等优点，成为当今国际公认的理想化学能源。锂离子电池已经广泛应用于手机、手提电脑、不间断电源(UPS)、数码相机等便携式设备中，同时它也是当代发展混合动力或纯动力交通工具的首选电源装置之一。然而，随着移动电子设备的进一步小型化与大型动力设备对动力电池的需求，当前的锂离子电池还无法完全满足要求。所以，开发新型的高能量密度、高倍率性能的电极材料，是当前锂离子电池研究的主要方向。

在电极材料的研究方面，新材料的合成、表征和测试通常需要经历一个重复的摸索过程，这其中要确定大量的可调控参数，例如合成温度、时间、以及升温/冷却时间等。计算机科学的发展大大减轻了材料实验研究的工作量，而高性能并行计算机、新算法的开发以及理论方法的进一步发展也使得大规模高精度的计算模拟工作成为可能。近年来，随着计算机的快速发展，计算模拟在锂离子电池电极材料设计与性能预测方面发挥着越来越重要的作用。本文采用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法，研究了锂离子电池正极材料氟化石墨烯、负极材料  $\text{LiMN}$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}$ ) 的物理与电化学性能，并设计了一种具有高活性表面积和多孔特征的储能材料。

## 1.1 锂离子电池发展简述

电池的发展史可以追溯到公元纪年左右,那时人们对电池有了原始认识,一直到 1800 年意大利物理学家伏特 (Volt) 发明了人类历史上第一套电源装置 (伏特电堆,实际上就是串联的电池组),才使人们开始对电池原理有所了解,并使电池得到了应用。两个多世纪过去了,电池发展经历了一系列重大的变革,例如 1836 年,丹尼尔对“伏特电堆”进行了改良从而诞生了丹尼尔电池;1839 年 Grove 提出了空气电池原理;1859 年,Planté 发明了可充电的铅酸电池 (Lead-acid battery),并在 1882 年实现了其商业化,成为最先得到应用的可充电电池体系。锂电池和锂离子电池是 20 世纪开发成功的两种具有代表性的新型高能电池。锂电池包括锂一次电池和锂二次电池两种,这类电池采用金属锂充当电池负极材料,而正极则采用  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $(\text{CF}_x)_n$  等材料。其中锂一次电池的研究开始于 20 世纪 50 年代,并根据 Harris 在 1958 年提出的以有机电解液作为锂一次电池电解质的思想<sup>[1]</sup>,20 世纪 70 年代这种电池便实现了军用与民用。相对于这一时期之前的各种传统电池,锂一次电池由于其具有比能量高、电池电压高、工作温度范围宽、贮存寿命长等优点,其应用已经渗透到民用以及军事应用的多个领域,包括移动电话、便携式计算机、摄像机、数码相机等。已实用化的锂电池有  $\text{Li-MnO}_2$  <sup>[2-4]</sup>,  $\text{Li-I}_2$  <sup>[5]</sup>,  $\text{Li-CuO}$  <sup>[2]</sup>,  $\text{Li-SOCl}_2$  <sup>[6-8]</sup>,  $\text{Li-(CF}_x)_n$  <sup>[9, 10]</sup>,  $\text{Li-SO}_2$  <sup>[2, 11, 12]</sup>,  $\text{Li-Ag}_2\text{CrO}_4$  <sup>[2]</sup>等。

锂离子电池 (Lithium-ion battery, 简称 LIB) 是由锂电池发展而来,对于这类电池的研究始于 20 世纪 80 年代。1980 年, Mizushima 等人<sup>[13]</sup>首次提出并实验证实了以  $\text{LiCoO}_2$  作为锂离子电池正极材料的可行性。1982-1983 年 Agarwal <sup>[14]</sup>和 Yazami<sup>[15]</sup>发现锂离子在石墨中具有可逆并快速脱嵌的性质。与此同时,以金属锂作为活性物质的锂二次电池的安全问题也引起了社会广泛地关注。因此,科学家尝试利用锂离子嵌入石墨的可逆特性来制作可充电电池,贝尔实验室首先试制成功。1983 年, Thackeray 发现锰尖晶石是优良的正极材料,基于它的电池具有成本低、稳定性好、高导电及导锂性能的优点,而且其氧化性远低于  $\text{LiCoO}_2$  <sup>[16]</sup>。1989 年, Manthiram 等人发现聚阴离子型正极材料可产生更高的电压<sup>[17, 18]</sup>。Nagoura 等人<sup>[19]</sup>1990 年首次研制成了以石油焦为负极以  $\text{LiCoO}_2$  为正极的锂离子



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库